

ACTUATOR

Publication number: JP1164804 (A)

Publication date: 1989-06-28

Inventor(s): MARUYAMA TOMOKO; YUASA SATOSHI; TOMITA YOSHINORI

Applicant(s): CANON KK

Classification:

- **international:** C08G61/12; C08G61/10; C08G73/00; F15B21/06; C08G61/00; C08G73/00; F15B21/00; (IPC1-7): C08G61/12; C08G73/00; F15B21/06

- **European:**

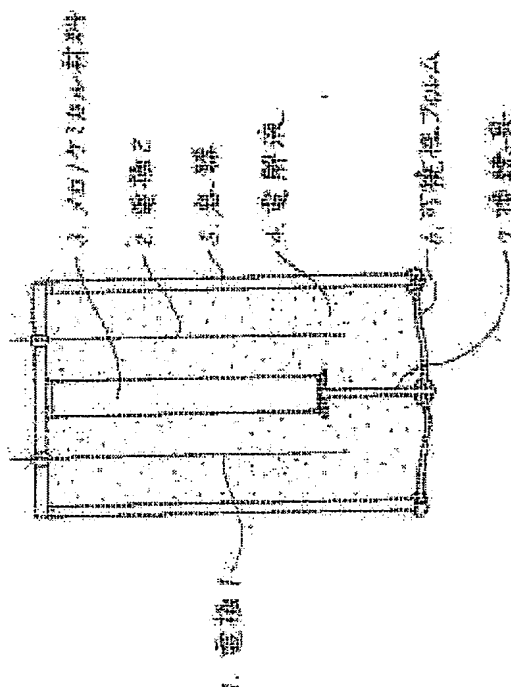
Application number: JP19870324318 19871221

Priority number(s): JP19870324318 19871221

Abstract of JP 1164804 (A)

PURPOSE: To eliminate a limit related to working environment, by a method wherein a mechanochemical material is immersed in the electrolyte of a battery having a plurality of electrodes formed by different materials.

CONSTITUTION: A polypyrrol film formed by doping chlorine ion through electrolytic polymerization of pyrrol under the presence of chlorine ion is formed on the surface of a platinum film to form an electrode 1. A mixture film of polystyrene sulfonic acid and polypyrrol through electrolytic polymerization of pyrrol under the presence of polystyrene sulfonic acid potassium having a molecular weight of approximate 70,000 is formed on the surface of a platinum film to form an electrode 2. The electrodes 1 and 2 and a mechanochemical material 3 are immersed in an electrolyte 4 to form an actuator. This constitution enables prevention of the generation of gas due to chemical reaction between the electrodes 1 and 2 and sealing of the actuator, resulting in the possibility to eliminate a limit related to working environment.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-164804

⑪ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成1年(1989)6月28日
F 15 B 21/06 8512-3H
// C 08 G 61/12 NLJ 2102-4J
73/00 NTB 8016-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 アクチュエータ

⑮ 特 願 昭62-324318

⑯ 出 願 昭62(1987)12月21日

⑰ 発 明 者 丸 山 朋 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者 湯 浅 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 富 田 佳 紀 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 丸 島 儀一

明 細 書

1. 発明の名称

アクチュエータ

2. 特許請求の範囲

架橋高分子とこれに含浸され得る液体で構成され、液体中のイオン強度やpH等の各種イオン濃度の変化に応じて、該架橋高分子が膨潤、あるいは収縮するメカノケミカル材料を機械的作動材料とし、互に異なる実質的に導電性高分子材料より成る2つ以上の電極と該メカノケミカル材料とが、該液体中に浸漬されて、構成されることを特徴とするアクチュエータ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、化学的变化に因り、機械的変形を生ずるメカノケミカル材料を用いたアクチュエータに関するもので、特に電流の入力に因り、化学的变化を起こし、機械的変形を生ずるアクチュエータに関する。

〔従来の技術〕

架橋高分子材料の膨潤・収縮は、化学的環境により制御し得ることが知られており、この様なメカノケミカル材料を用いて、化学エネルギーを機械的仕事に直接変換する事が試みられてきた。例えば、アルカリと酸により膨潤・収縮する架橋高分子材料の粒子をピストンに充填し、荷重を押し上げる方法が、松島・森により報告されている(松島・森;生産研究, 15, 96(1963))。さらに、酸・アルカリを液体として供給することなく、架橋高分子材料の周囲に電気的操作により生ぜしめる先駆的研究が、米国ゼネラルエレクトリック社にて行われている。(R.P.Hamlen, C.E.Kent, S.N.Shafer; Nature, 206, 1149(1965))さらには、カチオン交換膜とアニオン交換膜とを用いて電流を通じることにより水溶液のpHを変化させるセルを形成し、この中でメカノケミカル材料を伸縮することが試みられている。(A.Fragala et al; Electrochimica Acta, 17, 1507(1972))また、田中は溶媒

に浸漬したゲルが、これをはさむ一対の電極に、電圧を印加することにより収縮し、その収縮量が印加電圧により制御されることを報告している。(T.Tanaka et al; Science, 218, 467 (1982)) この様に、今日実用に供されているアクチュエータとは異質な、架橋高分子材料を作動物質とするアクチュエータが低比重・軽量で筋肉類似の力学特性を示す等の理由から研究されてきており、その中でも簡便な制御を実現する方法として、この様なアクチュエータを電氣的に駆動する事が試みられている。

〔発明が解決しようとしている問題点〕

しかしながら、従来の報告例によるならば、これらの架橋高分子材料を電氣的に駆動するために電極に印加している電圧は、1 ボルト以上 30 ボルト程度までの値である。架橋高分子材料が浸漬される液体は、主に水を主成分とするものが用いられ、従ってこのような液体に水の理論分解電圧である 1.23 ボルト以上の電圧を印加するならば、水の分解により、系より気体が発生する事が

避けられない。アクチュエータが駆動時に気体が発生する事が不可避であるならば、アクチュエータ全体を封止する事が出来ず、使用環境が限定される。また、繰り返し使用時には、分解して失われる水の定期的補給を必要とするので、アクチュエータの寿命・保守性に問題がある。さらに、駆動時に、水から酸・水素爆鳴気が発生するアクチュエータは、安全性にも問題がある。液体として、充分脱水した非水溶媒系を用いるならば、上述の水の電気分解の問題は避けられるものの印加電圧によっては、溶媒や溶質の電気分解が起こる。その分解生成物が気体であるならば、上述の水の電解と同様の問題を生じる。また、分解生成物が固体や液体の場合でも、それらが電極表面を覆い、低導電性の膜を形成する等の好ましくない現象が起こり得る。メカノケミカル材料が液体中で電氣的に変形する現象のメカニズムは、今日でもなお不明確な部分が残っているものの、液体中に電流が流れて電極上で電気化学反応が進行する状態において、メカノケミカル材料の変形が生じること、また、

3

電極上で電気化学反応がほとんど生じないような電圧を電極に印加しても、有意な変形は起こらないことが明らかになってきている。従って、このようなメカノケミカル材料を電氣的に変形させる形式のアクチュエータを実用化するためには、電極上で進行する電気化学反応について、上述のような問題点を解決せねばならない。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明では、メカノケミカル材料を電氣的作用により変化させる形式のアクチュエータにおいて、電極における電気化学反応による気体の発生を防ぐことにより、アクチュエータを封止可能とし、使用環境に関する制限を解消したものである。さらに別には、アクチュエータの構成成分が電気化学反応により気体となって失われることを防止するとともに、アクチュエータを封して、溶媒等の揮発性を有する構成成分の蒸発を防止し、長期に亘り、それらの成分の補給を必要としないメンテナンスフリーのアクチュエータを提供したものである。さらに別には、電極における電気化学反応

4

の可逆性を確保し、アクチュエータの可逆的駆動を保証したものである。さらに別には、電極における電気化学反応の結果、低導電性の層が電極表面に形成されることを防止し、充分な駆動電流をアクチュエータに供給し得る状態に電極を保ち、迅速な駆動を可能とすることにある。

本発明は、各種のイオン濃度の変化に応じて膨潤あるいは収縮するメカノケミカル材料を、互に異なる材料より構成された複数の電極を有することにより形成された電池の電解液中に浸漬し、この電池を充電もしくは放電することにより、電解液中のイオン濃度を変化させてメカノケミカル材料を駆動する事を特徴とする。

このような、イオン濃度の変化に応じて膨潤あるいは収縮するメカノケミカル材料としては、用いる電解液中で特定イオンと相互作用し、イオン結合、配位結合等の結合を形成する官能基を主鎖もしくは側鎖上に有する架橋高分子でなければならない。かかる高分子は、その構成単位の一部に、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、

5

6

ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、カルボニル基等の極性基を一種以上有する高分子であるが、これらの極性基の存在量は、メカノケミカル材料の乾燥重量1gに対して50マイクロ当量以上、50ミリ当量以下の範囲であるべきである。すなわち、極性基存在量がこれ以下においては、極性基と前述の特定イオンとの結合が生成しても、高分子全体に対する存在比が小さいため、高分子の性質を充分に変化させることができず、メカノケミカル材料として液体中で有効な変形を起こすことができない。また、極性基存在量が前記範囲を超えるならば、高分子の性質を充分に変化させるに必要な前述の特定イオンの量が大きくなるため、このイオン量を実用的手段により電気的に制御することが難しくなる。

一方、前述のようなメカノケミカル材料を変形するために濃度を制御されるイオン種は、カチオン種、アニオン種あるいは無機イオン種、有機イオン種等いずれも用い得るものであるが、もちろん、前述のメカノケミカル材料がその分子構造中に

7

極性基のあるいはその極性基の共役酸の酸解離平衡が大きく変化する必要があるので、これらの基の酸解離定数は、 10^{-2} M 以下、 10^{-12} M 以上であるべきであり、特に好適には、 10^{-8} M 以下、 10^{-11} M 以上の範囲が望ましい。溶媒として水、または水を主とする混合溶媒を用いる場合には、水素イオンのかわりに溶媒に対して共役塩基である水酸イオンを考えた場合、上と同様の議論により、メカノケミカル材料を構成する高分子が有する極性基あるいはその極性基の共役酸の酸解離定数として適当な範囲は、上記のものと同様であることが明らかである。

溶媒として水を全くあるいはほとんど含まないものを用いた場合、上述の酸解離定数の範囲は、もはや一般にあてはまらないが、それぞれの溶媒に応じて、上述と同様の事を論ずることができ、それぞれ至適の範囲が存在する。

水素イオンの場合と同様に、他のイオン種を用いても、用いたイオンがメカノケミカル材料を構成する高分子が有する極性基とイオン結合、

有する極性基と相互作用し、イオン結合、配位結合等の結合を形成し得るものである必要がある。さらには、これらの結合平衡が、外的イオン種濃度の制御に伴い、大きく移動し得るものでなければならない。

具体例を挙げるならば、例えばイオン種として水素イオンを用いた場合、極性基と水素イオンとの結合の平衡については、その極性基あるいはその極性基の共役酸の酸解離定数として知られる値により評価することができる。本発明の駆動方法を実施するにあたり用いることのできる溶媒は、イオン種を溶媒和することのできる極性溶媒であれば特に限定されるものではないが、簡単には水、または水を主とする混合溶媒を用いることができる。水または水を主とする混合溶媒を用いる場合、通常実現し得る水素イオン濃度は1M以下、 10^{-14} M 以上の範囲であり、制御の容易さを考慮するならば、 10^{-1} M 以下、 10^{-13} M 以上の範囲である。従って、この範囲の水素濃度変化により、メカノケミカル材料を構成する高分子が有する

8

配位結合を形成し得るならば、本発明に従いメカノケミカル材料の駆動が可能であるが、その場合、前記極性基と前記イオン種との間の錯解離定数が適当な値である必要がある。何故ならば、一般のイオン種濃度を本発明の電気化学的手法により制御する場合、実用的に得られる濃度範囲は 10^{-1} M 以下、 10^{-7} M 以上である。これ以上の濃度域においては、有意な濃度変化を得るために大きな電気量を必要とするため、電流密度あるいは通電時間を大きくせねばならず、実用的でない。また、 10^{-7} M 以下の微量のイオンを制御しようとするならば、共存する他のイオン種の影響を避けることが難しく実用的ではない（前述の水素イオンに関して 10^{-7} M 以下のレベルで制御可能としたのは、水酸イオンのような共役塩基濃度を比較的高濃度において制御することにより等価的に水素イオン濃度を制御し得たためである。）。このことより、メカノケミカル材料を構成する高分子が有する極性基と上述のイオンとの錯解離定数は一定の範囲内に存在せねばならず、その範囲は実験に

よれば0.1M以下、 10^{-11} M以上であった。なお、錯生成反応は一般には複数段階を至て進むものであるが、ここに言う錯解離定数とは、それらの各段階に対する逐次錯解離定数を言うものである。

導電性高分子材料として知られるポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリアズレン、ポリアセチレン等の高分子は、高分子鎖の酸化還元反応に伴い、アニオンあるいはカチオンを可逆的に放出・吸収することが知られているが、これらの材料をそのまま電極としたり、または他の電極材料を基体とし、その表面をこれらの導電性高分子材料で被覆して電極とすることができ、電解液中にて通電することによりアニオンあるいはカチオンの濃度を制御することができる。

本発明の実施において用いることのできる電極は、このように電解質中のあるイオン濃度を電気化学的に可逆的に変化させることのできるものであり、この性質を有するものであれば、上記の例に限られるものではない。しかしながら、電極

11

しなければならない。このことは、より具体的には、以下の2つの条件を満足することにより達成できる。(1)電極として、電極反応に電解液中のアニオンが関与するものと、カチオンが関与するものを選び、それらの間に電流を通じる。(2)前記アニオンが反対側の電極上で酸化される電位がその電極上で前記カチオンの関与する電極反応の電位よりも正であるように材料を選択する。(3)同様に、前記カチオンが反対側の電極上で還元される電位が、その電極上で前記アニオンの関与する電極反応の電位よりも負であるように材料を選択する。

なお、電流を通じることによって、前記イオンの濃度が充分に変化する事が必要であるから、前記アニオンとカチオンは、それらの間で、あるいは電解液中にあらかじめ溶存したイオンとの間で生成する塩が電解液に使用した溶媒中に易溶でなければならない。

上述の点に留意して選んだ一対の電極を、電極に対応するイオンを含む適当な電解液中に漬ける

上の反応により、例えば、水素・酸素等の気体が生成することは避けねばならない。従って、用いた電解液中において、実質的に水素・酸素等の発生電位を超えない電位において、上述のようにイオン濃度の制御を行い得るイオンと電極の組み合わせを用いる事が必要である。

さらに、系に電流を通じるためには、少なくとも一対の電極を用いるのであるが、このとき、異種のイオンの濃度を制御する電極を対にして用いねばならない。何故ならば、同じイオンの濃度を制御する電極の一方をアノード、他方をカソードとして電流を通じた場合、一方の電極からは電解液にそのイオンが供給されるが、他方の電極ではその同一種のイオンが原理的に等量消費され、結果としてイオン濃度を変化させる目的が達成されない。一般に、本発明のメカノケミカル材料の駆動方法に用いるべき電極の対は、一方の電極電位を支配している電極反応により電解液中に放出あるいは電解液より供給されるイオン種が同時に他方の電極上で電極反応に関与しないという条件を満足

12

ならば、電池が形成され、電極間には電位差が生じる(もちろん特別な場合に電位差はゼロにもなり得る。)。このような電池を充電あるいは逆に放電することにより、それぞれの電極上で電気化学反応が進み、電解液中の特定イオンの濃度が変化する。

そこで、その電解液中に、前記イオンの濃度の変化に従い変形する性質を有するメカノケミカル材料を存在させておけば、これを変形することができる。メカノケミカル材料のイオン濃度変化に伴う変形の機構は、従来よりいくつか述べられているが、例えば、弱酸性あるいは弱塩基性官能基を有する高分子より構成されたメカノケミカル材料は、水素イオン濃度の変化により、高分子鎖上の荷電密度の増減を生じるため、高分子鎖間の相互作用の大きさが主に変化してメカノケミカル材料全体の膨潤度が変化する。また、例えば、カルボキシル基のような金属イオンなどと、イオン結合、配位結合等の比較的強い相互作用をし得る官能基を有する高分子材料より構成されたメカノケミカ

13

14

ル材料は、それらのイオンと相互作用することにより、官能基の溶媒和の状態に変化を生じたり、それらのイオンを介して高分子内に新たな架橋点を形成するため、それらのイオン濃度の変化に従いやはり膨潤度が変化する。また、特にイオンと強い相互作用を持つ官能基を有さない高分子材料より構成されたメカノケミカル材料でも、イオン濃度の変化に伴い、例えば材料内外の液の浸透圧に差を生じたり、高分子構造中の比較的極性の高い官能基に対して溶媒和する溶媒分子の数に変化を生じる等の影響を受けて膨潤度は変化する。

このようにして、一對の電極に電流を通じることにより、メカノケミカル材料の駆動が可能であり、電気化学的に可逆な系を選べば、メカノケミカル材料の可逆な駆動ができる。この方法が新規なアクチュエータ等へ利用できることは明らかである。なお、電解液中のイオン濃度変化を迅速・均等に行う等の目的で電極を多数個使用することも本発明の好ましい実施形態の1つである。

15

第2図は本発明の別の実施形態の説明図であり、メカノケミカル材料3は、円筒状に成形され、円筒の内側及び外側に沿って電極1、2が近接して配置してある。この図の様な構成により、限られた体積中に比較的広い面積を有する電極を収納する事ができる。また、電極とメカノケミカル材料間のイオン拡散に要する時間が短くてできるので、好ましい実施形態の1つである。

第3図は本発明のさらに別の実施形態の説明図である。図中でメカノケミカル材料3は棒状に成形され、電極1、2は多数の枝分かれを有する形状の電極を近接して配置してある。この様な構成により、限られた電極材料で比較的電極面積を大きくすることができるので、好ましい実施形態の1つである。電極1、2の形状としては、針状で枝分かれを多数有する電極、網状の電極、さらには、複数の板状の突起を有する電極を使用することも、本発明の好ましい実施形態である。

この液を口過脱泡後、直径0.4mmのノズルより、飽和硫酸ナトリウム水溶液中に押し出して

〔実施例〕

〔実施例1〕

白金フィルム2枚をアルミナ粉の懸濁液中で超音波照射し、表面を粗面化する。一枚は、塩素イオンの存在下にピロールを電解重合し、表面に塩素イオンのドーブされたポリピロール膜を形成する。他の一枚は、分子量約7万のポリスチレンスルホン酸カリウムの存在下にピロールを電解重合し、表面にポリスチレンスルホン酸とポリピロールの混合膜を形成し、次にKCℓ溶液中にて電解重合に要した電気量の8%に相当する電気量を逆方向に通じて混合膜を一部還元する。

こうして作成した2つの電極を図1中の各々、電極1、電極2とする。

N-イソプロピルアクリルアミド0.6M、N-メチロールアクリルアミド0.12M、アクリル酸ナトリウム0.08Mのモノマー水溶液30mℓを調製し、テトラメチルエチレンジアミンと過硫酸アンモニウムを開始剤として加えて、ラジカル重合し、ポリマー溶液を得る。

16

凝固させ、糸状とする。この糸状ポリマーを150℃にて3時間真空乾燥してから、最後に 3×10^{-3} モルのKCℓ水溶液で洗浄してメカノケミカル材料3とする。また、 3×10^{-3} モルのKCℓ水溶液を電解液4とする。以上の材料を用いて、第1図に示す形態の装置とする。本装置を37.2℃の空気恒温槽中において電極1と2との間に電流を通じると、メカノケミカル材料3が初めの長さの約78%にまで収縮し、接続具7が引き上げられることが観測される。次に、逆方向に先ほどと同じ電気量を通じるとメカノケミカル材料3の長さは初めの長さの約98%にまで回復する。この様に通電、逆方向の通電を5回繰り返す、メカノケミカル材料の可逆的伸縮が生じる事と、この間、容器中には気泡の発生が目視によっては認められないことを確かめた。

〔実施例2〕

実施例1と同様に表面を粗面化した白金フィルム2枚を用意し、一枚は硫酸イオンの存在下にアニリンを電解重合し、表面に硫酸イオンのドーブされたポリアニリンを形成する。他の一枚は、実施例

17

18

同様にポリスチレンスルホン酸とポリビロールの混合膜を形成し、第1図の形態の装置とし、電極1と2の間に所定量の電流を通じると、メカノケミカル材料の収縮が実施例1とはほぼ同様に観察される。本実施例の装置においても、メカノケミカル材料は電流の方向に応じて可逆に伸縮し、このとき、装置内に気泡の発生は認められない。

〔発明の効果〕

以上説明したように、電解重合膜を用いたメカノケミカル材料のアクチュエータによるならば、従来問題となっていた気泡の発生がなく封止型のアクチュエータを提供することができる。本発明のアクチュエータによって、メカノケミカル材料を系の構成成分を不可逆的に分解することなく、電気的に駆動することができ、従って可逆的駆動が可能で分解成分の補給作業を行う必要がなくなる。さらには、低電流でなめらかな動きを示すアクチュエータを提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるメカノケミカル材料の駆動

方法を実施するための装置の例を示す説明図である。

第2図は、本発明によるメカノケミカル材料の駆動方法を実施するための装置の例を示す説明図であり、メカノケミカル材料をパイプ状にし、外壁と内壁にそって2つの電極を配置してある。

第3図は、第1図、第2図同様メカノケミカル材料の駆動方法を実施するための装置の例を示す説明図であり、2つの電極を枝状に設置してある。

- 1…電極1
- 2…電極2
- 3…メカノケミカル材料3
- 4…電解液
- 5…容器
- 6…可撓性フィルム
- 7…接続具

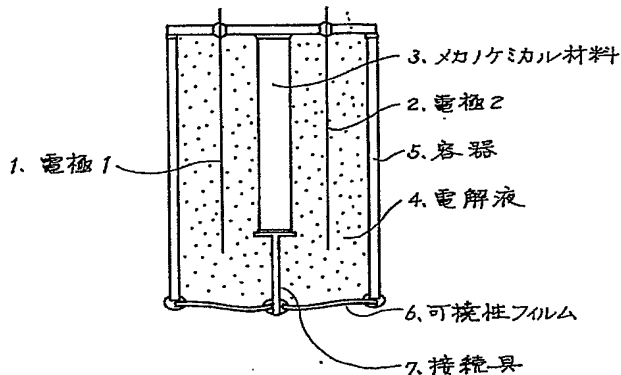
特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 儀 一



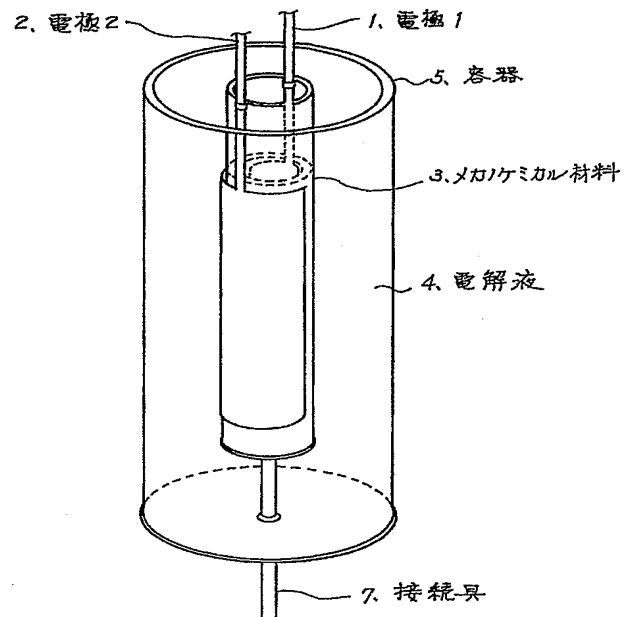
19

第1図



20

第2図



第 3 図

